



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001049055 A**(43) Date of publication of application: **20.02.01**

(51) Int. Cl.

**C08L 23/08**  
**C08L 75/04**  
**C09D123/08**  
**C09D175/04**  
**C09K 3/16**

(21) Application number: **11228281**(22) Date of filing: **12.08.99**(71) Applicant: **DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **TSUBAKI TAKAYUKI**  
**YAMAJI NAOTAKA**  
**WADA SHUICHI**

(54) **AQUEOUS COMPOSITION AND ANTISTATIC FILM USING THE SAME**

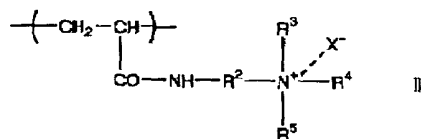
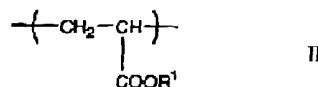
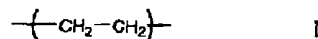
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in frictional durability under wet conditions, washing durability and adhesion properties by admixing a cation- modified copolymer with a cationic and/or nonionic water-based polyurethane resin in a specific ratio.

SOLUTION: The aqueous composition comprises a cation-modified copolymer (A) having a weight-average mol.wt. of 1,000-80,000, a cationic and/or a nonionic water-based polyurethane resin (B) and, if necessary, a crosslinking agent such as an amino resin, or the like, the weight ratio of the ingredient A to the total of the ingredients A and B being 0.07-0.60. The ingredient A consists of 70-99 mole % of an ethylene structural unit represented by formula I, 0-15 mole % of an acrylate structural unit represented by formula II and 1-30 mole % of an acrylamide structural unit represented by formula III. The ingredient B can be also obtained by emulsifying a polyurethane resin comprising polyols

and an organic polyisocyanate with a nonionic surfactant in water. In the formulae, R1 is H or a 1-4C alkylene; R2 is a 2-8C alkylene; and X is a halogen, or the like.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49055

(P2001-49055A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 J 0 0 2
75/04		75/04	4 J 0 3 8
C 0 9 D 123/08		C 0 9 D 123/08	
175/04		175/04	
C 0 9 K 3/16	1 0 6	C 0 9 K 3/16	1 0 6 E
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-228281

(22)出願日 平成11年8月12日(1999.8.12)

(71)出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72)発明者 椿 隆幸

京都府京都市西京区桂西滝川町42-4-C

(72)発明者 山路 直貴

滋賀県栗太郡栗東町總3丁目10-22-1201

(72)発明者 和田 秀一

京都府京都市右京区宇多野柴橋町1

(74)代理人 100059225

弁理士 薦田 瑠子 (外1名)

最終頁に続く

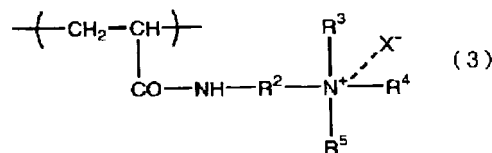
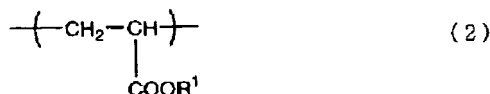
(54)【発明の名称】 水性組成物およびこれを用いた帯電防止膜

(57)【要約】

【課題】 湿潤下での摩擦耐久性や耐温水性に優れるとともに、基材との密着性に優れる帯電防止膜を形成する水性組成物を提供する。

【解決手段】 A成分として、エチレン構造単位70～99モル%と、式(2)で表されるアクリレート構造単位0～15モル%と、式(3)で表されるアクリルアミド構造単位1～30モル%とを含有し、重量平均分子量が1,000～80,000であるカチオン変性共重合体と、B成分として、カチオン性及び/又はノニオン性水系ポリウレタン樹脂とを含有してなる水性組成物であって、A成分とB成分の合計量に対するA成分の重量比が0.07～0.60である水性組成物。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記A成分とB成分を含有してなる水性組成物であって、A成分とB成分の合計量に対するA成分の重量比が0.07～0.60である水性組成物。

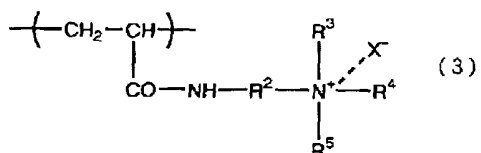
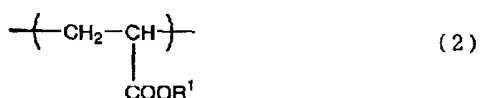
A：式(1)で表されるエチレン構造単位70～99モル％と、

一般式(2)で表されるアクリレート構造単位0～15モル％と、

一般式(3)で表されるアクリルアミド構造単位1～30モル％とを含有し、

重量平均分子量が1,000～80,000であるカチオン変性共重合体。

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数2～8のアルキレン基を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～12のアリールアルキル基又は炭素数6～12の脂環アルキル基を示し、Xはハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>又はR<sup>6</sup>SO<sub>3</sub>を示し、ここで、R<sup>6</sup>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～12のアリールアルキル基又は炭素数6～12の脂環アルキル基を示す。)

B：カチオン性及び／又はノニオン性水系ポリウレタン樹脂。

【請求項2】前記A成分を2～50重量％含有し、前記B成分を5～75重量％含有してなる請求項1記載の水性組成物。

【請求項3】前記B成分が、

NCO基と反応性のある活性水素原子を少なくとも2個以上含有するポリヒドロキシ化合物単独、又は前記ポリヒドロキシ化合物及びNCO基と反応性のある活性水素原子を2個以上含有する多価アミン化合物の併用、有機ポリイソシアネート、並びに、

NCO基と反応性のある活性水素原子及びイオン性塩形成基を有する化合物とそれに対応する塩形成剤からなるカチオン性水系ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性組成物。

【請求項4】前記B成分が、

NCO基と反応性のある活性水素原子を少なくとも2個以上含有するポリヒドロキシ化合物単独、又は前記ポリヒドロキシ化合物及びNCO基と反応性のある活性水素原子を2個以上含有する多価アミン化合物の併用、

有機ポリイソシアネート、並びに、

NCO基と反応性のある活性水素原子及びノニオン性親水基を有する化合物からなるノニオン性水系ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性組成物。

【請求項5】前記B成分が、

NCO基と反応性のある活性水素原子を少なくとも2個以上含有するポリヒドロキシ化合物単独、又は前記ポリヒドロキシ化合物及びNCO基と反応性のある活性水素原子を2個以上含有する多価アミン化合物の併用、並びに、有機ポリイソシアネートからなるポリウレタン樹脂を、

ノニオン界面活性剤を用いて水中に乳化させたノニオン性水系ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載のA成分とB成分を含有し、A成分とB成分の合計量に対するA成分の重量比が0.07～0.60である帯電防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性組成物およびこれを用いた帯電防止膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは軽量性、成形性、外観が優れるため、成型体やフィルム・シートとして、家電・オフィス機器の筐体、自動車部品、各種包装用材料、雑貨品等に幅広く使用されている。しかしながら、プラスチックは材料自身の電気抵抗が高いため、摩擦や剥離によって生じた静電気が漏洩することなく蓄積し、このため外観的には埃付着による商品価値の低下、電子機器などでは放電による誤動作などの問題点を有している。

【0003】このような静電気障害に対しては、帯電防止剤を使用することがその対処手段として公知である。即ち、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等からなる帯電防止剤をプラスチックに練り込む（内部添加）か、またはプラスチック表面に塗布する（外部塗布）ことが一般的に行われている。

【0004】内部添加の場合は、帯電防止効果の耐久性は比較的良好なものの、プラスチック材料の全体に添加する必要があるため、添加量を多く必要とし、そのため、コストが大きくなる傾向がある。

【0005】外部塗布の場合は、帯電防止効果を必要とする表面のみに適用するのでコストは小さいが、表面摩擦や洗浄により帯電防止剤が容易に脱落し、その効果が

失われ易いという欠点を持っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】かかる問題点に対し、特開平4-198309号公報には、第4級アンモニウム塩を含有するポリアクリルアミド系共重合体の水性組成物をプラスチック表面に塗布することによって摩擦耐久性のある塗膜を形成する方法が提案されている。しかしながら、この方法であっても、更なる耐久性が要求される場面、例えば湿潤条件下での摩擦耐久性や高温での水洗に対する耐久性の点ではまだ改良の必要がある。また、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の基材に対する密着性という点でも改良の余地がある。

【0007】一方、帯電防止性の塗膜を得る別の手段としては、例えば特開平2-120370号公報や特開平3-126769号公報に見られるように、過塩素酸やチオシアン酸塩等の導電性塩を遊離基重合性単量体に含有させて放射線を照射し、帯電防止性の硬化塗膜を得る方法が知られている。しかしながら、この方法にあつては、導電化のために用いる材料が低分子量で、しかも本質的に水溶性であるため、耐水性の点で不満足な水準にある。

【0008】同様に、第4級アンモニウム塩型界面活性剤、例えばトリエチルアルキルエーテルアンモニウムサルフェートを導電化剤として用いる方法が、特開昭60-221414号公報に提案されているが、水溶性低分子化合物である点で前記と同様の欠点を有している。

【0009】また、活性輻射線硬化塗膜の導電化剤として、第4級アンモニウム塩を含有する高分子化合物を用いることも提案されており、例えば、特開昭57-98528号公報には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドもしくはポリアクリレート樹脂、又はこれらの変性物に、第4級アンモニウム塩をペンダント状に付加して得られる水溶性のカチオン樹脂が、また、特開昭59-53540号公報には、カチオン性第4級アンモニウム官能基を有する水溶性のアクリル系導電性樹脂が、さらには特開平4-1247号公報には、スチレン-クロロメチルスチレン共重合体のトリメチルアミン4級化物を用いることがそれぞれ提案されている。

【0010】このような活性輻射線硬化塗膜の導電化剤として高分子化合物を用いる方法は、前記の低分子化合物を導電化剤として用いる方法と比較して耐水性は確かに改良されているが、湿潤条件下での摩擦耐久性や高温での水洗に対する耐久性の要求には答えられていないのが現状である。

【0011】本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、湿潤条件下での摩擦耐久性や高温での水洗に対する耐久性など優れた耐久性と、基材との優れた密着性を有する帯電防止性塗膜を形成する水性組成物を提供することにあ

る。

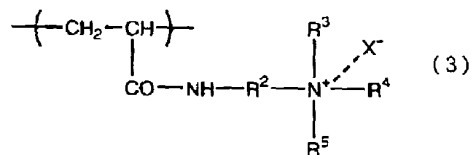
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の水性組成物は、下記A成分とB成分を含有してなる水性組成物であつて、A成分とB成分の合計量に対するA成分の重量比が0.07~0.60である水性組成物である。

【0013】A成分は、下記式(1)で表されるエチレン構造単位70~99モル%と、下記一般式(2)で表されるアクリレート構造単位0~15モル%と、下記一般式(3)で表されるアクリルアミド構造単位1~30モル%とを含有し、重量平均分子量が1,000~80,000であるカチオン変性共重合体である。

【0014】

【化2】



上記式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数2~8のアルキレン基を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~12のアルキル基、炭素数7~12のアリールアルキル基又は炭素数6~12の脂環アルキル基を示し、Xはハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>又はR<sup>6</sup>SO<sub>3</sub>を示し、ここで、R<sup>6</sup>は炭素数1~12のアルキル基、炭素数7~12のアリールアルキル基又は炭素数6~12の脂環アルキル基を示す。

【0015】B成分は、カチオン性及び/又はノニオン性水系ポリウレタン樹脂である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0017】(1) A成分

A成分として使用するカチオン変性共重合体は、上記したように、式(1)で表されるエチレン構造単位と、一般式(2)で表されるアクリレート構造単位と、一般式(3)で表されるアクリルアミド構造単位とを含有してなる線状に不規則に配列したアクリルアミド系共重合体である。

【0018】式(1)で表されるエチレン構造単位は、分子内に70~99モル%含有されている。この含有割合が70モル%未満の場合は塗膜の高温水洗時の耐久性

が悪化し、99モル%を越える場合は帯電防止効果が劣る。好ましい範囲は80~97モル%である。

【0019】一般式(2)で表されるアクリレート構造単位は、分子内に0~15モル%含有されている。この含有割合が15モル%を越えると塗膜にベタツキが生じてしまう。該アクリレート構造単位は、本発明では必ずしも必須ではないが、存在することによりB成分との混和性および接着性が良好となり、透明な硬化塗膜が得られやすいので好ましい。アクリレート構造単位の含有割合の好ましい範囲は1~10モル%である。

【0020】このアクリレート構造単位において、 $R^1$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。炭素数4を越えると、塗膜が柔らかくなり過ぎ、ベタツキの原因となる。 $R^1$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。これらの中ではメチル基およびエチル基が特に好ましい。

【0021】一般式(3)で示されるアクリルアミド構造単位は、分子内に1~30モル%含有されている。この含有割合が1モル%未満の場合は帯電防止性が不足し、30モル%を越える場合は塗膜の高温耐水性が悪化する。好ましい範囲は2~10モル%である。

【0022】このアクリルアミド構造単位において、 $R^2$ は炭素数2~8のアルキレン基である。具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチレン基等が挙げられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。これらの中では、製造の容易性および経済性の面からエチレン基とプロピレン基が特に好ましい。

【0023】また、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は、それぞれ独立に、炭素数1~12のアルキル基、炭素数7~12のアリールアルキル基、又は、炭素数6~12の脂環アルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-ラウリル基等のアルキル基；ベンジル基、4-メチルベンジル基等のアリールアルキル基；シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等の脂環アルキル基が挙げられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。これらの中ではメチル基、エチル基が特に好ましい。

【0024】また、4級アンモニウム塩の対イオンであるXは、Cl、Br、Iなどのハロゲン原子、 $CH_3OSO_3$ 、 $C_2H_5OSO_3$ 等のアルキルサルフェート、又は、 $R^6SO_3$ であり、これらは1分子中に混在していてもよい。ここで、 $R^6SO_3$ の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタキシレンスルホン酸などが挙げられる。Xは、帯電防止性能の点から、Cl、 $CH_3OSO_3$ 、 $C_2H_5OSO_3$ 、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタキシレンスルホン酸が好ましい。

$O_3$ 、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。

【0025】以上の構造単位よりなるA成分のカチオン変性共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、少量の他の構造単位、例えば、メタクリル酸、アクリロニトリル、グリシジルメタクリレート、スチレン等の構造単位を含有してもよい。

【0026】このカチオン変性共重合体の重量平均分子量は1,000~80,000である。重量平均分子量が1,000未満の場合には塗膜の物性が著しく低下し、80,000を越える場合には水に対する分散性が低下する。特に好ましい重量平均分子量は3,000~50,000である。ここで、重量平均分子量とは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した単分散のポリスチレン換算の重量平均分子量をいい、超高温GPC法(絹川等、高分子論文集44巻2号、139~141頁、1987)に準じて測定できる。

【0027】このカチオン変性共重合体の製造方法は、特に限定されるものではない。たとえば特開平4-198309号公報に記載されているように、エチレンとアクリル酸エステルを高圧重合法により共重合させて得られるエチレン-アクリル酸エステル共重合体をたとえば特開昭60-79008号公報に記載の方法により加水分解と同時に熱減成して所望の分子量とし、得られたエチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体をN,N-ジアルキルアミノアルキルアミンでアミド化したのち、4級化剤でカチオン変性することにより、A成分の共重合体を得られる。

【0028】このA成分の共重合体を水に分散、乳化または可溶化させる方法についても、特に限定されるものではない。たとえば、特開平4-198309号公報に記載されているように、該共重合体、水および必要であれば界面活性剤をオートクレーブ等の攪拌装置を備えた高圧容器中に仕込み、攪拌しながら加熱する高圧乳化法により、均一な水分散体とすることができる。

【0029】ここで、前記界面活性剤としては、ノニオン性およびカチオン性のものが好ましく、また、その使用量は、通常、カチオン変性共重合体100重量部に対して25重量部以下、好ましくは20重量部以下である。なお、本カチオン変性共重合体は、それ自体が乳化力を有するものであるため、界面活性剤は必ずしも要しない。

【0030】また、上記高圧容器での加熱温度は、通常、カチオン変性共重合体が溶融する温度よりも5~20℃高い温度、すなわち60~200℃が好ましい。また、加熱時間は、加熱温度によって異なるが、10分間~1時間程度で充分である。

【0031】(2) B成分  
B成分として使用するカチオン性又はノニオン性水系ボ

リウレタン樹脂としては、以下の①～③を挙げることができる。これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。なお、B成分としてアニオン性水系ポリウレタン樹脂を使用しないのは、アニオン性のものは、A成分のカチオン変性共重合体と錯体を形成し、水に対して不溶性を呈するからである。

【0032】① NCO基と反応性のある活性水素原子を少なくとも2個以上含有するポリヒドロキシ化合物単独、又は前記ポリヒドロキシ化合物及びNCO基と反応性のある活性水素原子を2個以上含有する多価アミン化合物の併用（以下、ポリオール類という。）、有機ポリイソシアネート、並びに、NCO基と反応性のある活性水素原子及びイオン性塩形成基を有する化合物（以下、塩形成基含有化合物という。）とそれに対応する塩形成剤からなるカチオン性水系ポリウレタン樹脂。

【0033】② 前記ポリオール類、有機ポリイソシアネート、並びに、NCO基と反応性のある活性水素原子及びノニオン性親水基を有する化合物（以下、親水基含有化合物という。）からなるノニオン性水系ポリウレタン樹脂。

【0034】③ 前記ポリオール類と有機ポリイソシアネートからなるポリウレタン樹脂をノニオン界面活性剤を用いて水中に乳化させたノニオン性水系ポリウレタン樹脂。

【0035】①のカチオン性水系ポリウレタン樹脂は、前記ポリオール類と有機ポリイソシアネートと前記塩形成基含有化合物とを反応させた塩形成基を有するポリウレタン樹脂を、対応する塩形成剤を使用して、公知の方法で水中に混合乳化させることにより得ることができる。

【0036】②のノニオン性水系ポリウレタン樹脂は、前記ポリオール類と有機ポリイソシアネートと前記親水基含有化合物とを反応させたポリウレタン樹脂を、公知の方法で水中に混合乳化させることにより得ることができる。

【0037】③のノニオン性水系ポリウレタン樹脂は、自己乳化型である①及び②とは異なり、ノニオン界面活性剤を用いることにより乳化されるものであり、乳化の具体的手法は公知の方法を適用できる。

【0038】これら①～③のポリウレタン樹脂においては、乳化の際に、鎖伸長剤を添加して鎖延長してもよい。また、①及び②において、乳化に際しノニオン界面活性剤を補助的に添加して乳化を容易にさせてもよい。さらに、①において塩形成基含有化合物とともに②の親水基含有化合物を併用してポリウレタン樹脂を合成してもよい。

【0039】前記ポリヒドロキシ化合物としては、例えばジエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ビスフェノールA、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ベ

ンタエリスリトール等の多価アルコール、それらのアルキレン誘導体又はそれらのエステル化物；ポリ（オキシエチレンエーテル）ポリオール、ポリ（オキシプロピレンエーテル）ポリオール、ポリ（オキシエチレンプロピレンエーテル）ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンポリオール、ヒマシ油ポリオール等のポリオール化合物が挙げられ、これらは2種以上併用してもよい。

【0040】前記多価アミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の低分子量多価アミン；エポキシアミンアダクト体又はポリアミド樹脂等の高分子量多価アミン化合物が挙げられ、これらは2種以上併用してもよい。

【0041】前記ポリヒドロキシ化合物及び多価アミン化合物は、平均分子量が50～100,000の範囲にあることが好ましい。平均分子量が50より小さいと、剥離強度が低くなり、100,000を超えるとせん断密着力が低くなり、耐水性、耐熱性に劣ることとなる。有機ポリイソシアネートとしては、例えばナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等あらゆる芳香族、脂肪族、脂環族系のイソシアネート類の単独もしくは混合物が挙げられる。

【0042】上記①における、塩形成基含有化合物は、NCO基と反応性のある活性水素原子、例えば水酸基又はアミノ基の水素原子と、イオン性塩形成基とを有する化合物である。このような化合物とそれに対応する塩形成剤としては、(i)酸で中和可能な第4級基又は第3級基になり得る基を持つ化合物及び対応する塩形成剤、(ii)第4級化反応を起こすハロゲン原子又は相当する強酸のエステルを含有する化合物及び対応する塩形成剤等が挙げられる。

【0043】上記(i)の酸で中和可能な第4級基又は第3級基になり得る基を持つ化合物としては、例えばN,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコキシル化アミン類や、N-メチル-N-(3-アミノプロピル)-エタノールアミン、N,N-ジメチルヒドラジン等のアミノアルコール類やアミン類等が挙げられる。それに対応する塩形成剤としては、例えば塩酸、硝酸、蟻酸、酢酸等の有機及び無機酸が挙げられる。また、メチルクロライド、ベンジルクロライド等のハロゲン化アルキル及びハロゲン化アリール、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸、メタンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸メチル等のアルキルまたはアリールスルホン酸メチル等が挙げられる。

【0044】上記(ii)の第4級化反応を起こすハロゲン原子又は相当する強酸のエステルを含有する化合物としては、例えば2-クロロエタノール、2-ブロムメタノール等が、それに対応する塩形成剤としては、例えば3級アミン、スルフィド類、フォスフィン類等が挙げられる。

【0045】上記②における、親水基含有化合物は、NCO基と反応性のある活性水素原子、例えば水酸基又はアミノ基の水素原子と、ノニオン性親水基とを有する化合物であり、例えば、モノアルコール又は多価アルコールのエチレンオキサイド単独もしくはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。具体的には、モノアルコール関連では、メタノールのエチレンオキサイド付加物、メタノールのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物、エタノールのエチレンオキサイド付加物、エタノールのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物、プロパノールのエチレンオキサイド付加物、プロパノールのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、多価アルコール関連では、エチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、エチレングリコールのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0046】上記③において乳化分散のために用いられるノニオン界面活性剤としては、市販のノニオン系乳化剤が使用でき、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンプロピレングリコール等が挙げられる。

【0047】上記①～③において乳化の際に任意に添加される鎖伸長剤としては、アミノ基を2個以上有する化合物が用いられ、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、水素添加ジフェニルメタンジアミン、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等のヒドラジン類、アジピン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類が挙げられる。

#### 【0048】(3) 水性組成物

本発明の水性組成物は、上記A成分のカチオン変性共重合体とB成分のウレタン樹脂が均一に水又は水を主成分とする水系媒体に分散されたものである。ここでいう分散とは、これら成分を水に分散させたもの、乳化させたもの、可溶化させたもの等、巨視的に均一な系を包含する概念である。

【0049】この水性組成物の調製方法としては、上記

A成分とB成分とを水分散体同士で混合すること、A成分の水分散体にB成分を分散すること、B成分の水分散体にA成分を分散することのいずれでもよい。

【0050】水性組成物中に含まれる両成分の濃度(固形分濃度)は、A成分が2～50重量%、B成分が5～75重量%であることが好ましい。上記濃度を上回ると分離、粘度上昇のため塗布が困難となる。また、上記濃度を下回ると有効成分濃度が小さくなり、塗布膜もムラが生じ易くなる。

【0051】また、A成分とB成分の合計に対するA成分の重量比は0.07～0.60である。A成分の重量比が0.07未満であると、表面抵抗値が高くなり、良好な帯電防止効果が得られない。また、A成分の重量比が0.60より大きいと塗膜の強度が著しく低下する。

【0052】本発明の水性組成物は、第3の成分として架橋剤を含有してもよい。架橋剤としては、ポリエポキシ化合物、アミノ樹脂、水溶性または水分散性のポリイソシアネート化合物等が挙げられる。本発明の水性組成物において、架橋剤は必ずしも必要でないが、架橋剤を配合すると、塗膜の強度が上昇し、耐水性も増加する。

【0053】また、本発明の水性組成物においては、着色のために一般的な体質顔料等を配合したり、耐熱性付与を目的とした酸化防止剤の配合、接着性を調整する際の各種分散剤、皮張り防止剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、造膜助剤、離型剤等の各種添加剤を性能が低下しない範囲以内で配合することも可能である。

【0054】本発明の水性組成物は、プラスチックなどの各種基材の表面に塗布する帯電防止剤として使用することができる。基材の種類、塗布方法、塗布量は特に限定されない。塗布方法としては、例えば、スプレー処理、刷毛処理、ロールコート処理、浸漬処理等が挙げられる。塗布後、適宜の条件で乾燥させることにより、基材表面に摩擦耐久性、耐温水性及び基材との密着性に優れる帯電防止性の塗膜が造膜され、基材表面の帯電防止性を改善することができる。

#### 【0055】


【実施例】以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0056】合成例1 (A1～A4の合成)

A成分のカチオン変性共重合体として、表1に示す4種類の構成の共重合体A1～A4を特開平4-198309号公報に記載の方法に準じて製造し、さらに、高圧乳化法により各共重合体A1～A4の水分散体を調製した。

#### 【0057】

#### 【表1】

	エチレン 構造単位	アクリレート 構造単位		アクリルアミド構造単位						重量平均 分子量
	量 (モル%)	R <sup>1</sup>	量 (モル%)	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X	量 (モル%)	
A1	92	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub>	6	20000
A2	87	CH <sub>3</sub>	10	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	3	10000
A3	91	CH <sub>3</sub>	7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	2	30000
A4	90	—	0	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -  -SO <sub>3</sub>	10	5000

## 合成例2 (B1～B5の合成)

B1～B3については、メチルエチルケトン溶媒中で、表2に示すポリオール類と有機ポリイソシアネートと塩形成基含有化合物とを用いて反応を行った後、塩形成剤を添加し、さらに水を徐々に攪拌混合し、メチルエチルケトンを留去させて水分散体を調製した。

【0058】B4については、メチルエチルケトン溶媒中で、表2に示すポリオール類と有機ポリイソシアネートとを用いて反応を行った後、ノニオン界面活性剤を添加し、さらに水を徐々に攪拌混合し、鎖伸長剤を添加し

た後、メチルエチルケトンを留去させて水分散体を調製した。

【0059】B5については、メチルエチルケトン溶媒中で、表2に示すポリオール類と有機ポリイソシアネートと親水基含有化合物とを用いて反応を行った後、水を徐々に攪拌混合し、さらに鎖伸長剤を添加した後、メチルエチルケトンを留去させて水分散体を調製した。

【0060】

【表2】

	ポリオール類	有機ポリ イソシアネート	塩形成基含 有化合物	塩形成剤	親水基含有 化合物	ノニオン 界面活性剤	鎖伸長剤	エマルジョ ン粒径(μ)
B1	ポリプロピレン グリコール(Mw=3000) 200g	トリレンジイソシ アネート 42.5g	N-メチルジ エタノール アミン 21.1g	硫酸ジメ チル 30g	—	—	—	0.1
B2	ポリプロピレン グリコール(Mw=3000) 200g	トリレンジイソシ アネート 42.5g	N-メチルジ エタノール アミン 21.1g	ベンジル クロライ ド 30g	—	—	—	0.2
B3	ポリブチレンアジバート (Mw=2000) 100g 1,4-シクロヘキサン ジメタノール 70g	イソホロンジイソ シアネート 175g	N-メチルジ エタノール アミン 20g	水酢酸 10.5g	—	—	—	0.1
B4	ポリテトラメチレン グリコール(Mw=2000) 100g 1,4-シクロヘキサン ジメタノール 100g ポリエチレングリコール (Mw=1000) 50g	水素添加ジフェニ ルメタンジイソシ アネート 235g	—	—	—	ノニルフェ ノールEO 付加物 40g	イソホロン ジアミン 14g	0.5
B5	ポリテトラメチレン グリコール(Mw=2000) 100g 1,4-シクロヘキサン ジメタノール 100g ポリエチレングリコール (Mw=1000) 50g	水素添加ジフェニ ルメタンジイソシ アネート 235g	—	—	メトキシポ リエチレン グリコール (Mw=2000) 20g	—	イソホロン ジアミン 14g	0.7

## 実施例1～7および比較例1～5

合成例1、2で得られた水分散体A1～A4及びB1～B5を用いて、これらを表3に示す成分濃度になるように混合及び／又は希釈して、実施例1～7の水性組成物と比較例1～5の水性組成物を調製した。ここで、実施

例7の水性組成物には、架橋剤としてポリエポキシ化合物であるEX-614B(ナガセ化成製)を配合した。

・【0061】

【表3】



	A成分濃度 (重量%)	B成分濃度 (重量%)	架橋剤	塗布試験基材	A/A+B
実施例1	A1=10%	B1=30%		ガラス板	0.25
実施例2	A2=20%	B2=60%		PVC	0.25
実施例3	A3=10%	B4=30%		PET	0.25
実施例4	A4=3%	B3=10%		ガラス板	0.23
実施例5	A3=10%	B5=8%		ガラス板	0.56
実施例6	A3=10%	B1=60%		ガラス板	0.14
実施例7	A1=10%	B4=30%	2%	PET	0.25
比較例1	A1=10%	—		ガラス板	—
比較例2	—	B1=40%		ガラス板	—
比較例3	—	B4=40%		ガラス板	—
比較例4	A1=20%	B1=10%		PET	0.67
比較例5	A1=4%	B1=60%		PET	0.06

PVC：ポリ塩化ビニル、PET：ポリエチレンテレフタレート

得られた各水性組成物を表3に示す各基材の表面に100g/m<sup>2</sup>塗布した。塗布した基材は、約80℃で5時間、さらに150℃で30分加熱して、造膜させた後、下記の項目について試験を実施した。

① 表面固有抵抗値

20℃、65%RHの環境に試料を24時間放置し、ウルトラハイレジスタンスメーターR8340（アドバンテスト社製）、を用いて表面固有抵抗値を測定した。

【0062】② 基材密着性

基盤目試験による剥離性により評価した、すなわち、塗膜表面にカッターナイフを用いて切り込みを入れ、1mm×1mmの正方形100個を基盤目状に作成した。次いで、セロハンテープを圧着させ、強い力で引き剥がし、セロハンテープに付着せず基材から剥がれ落ちなかった正方形の数を数えた。

【0063】③ 透明性

ヘイズコンピューターHGM-2DP（スガ試験機（株）製）を用いて全光線透過率及びヘイズを測定した。

【0064】④ 摩擦耐久性

水に浸したガーゼで80回摩擦した後の塗膜について、損傷の有無を観察した。判定基準は、損傷無しを「○」、損傷ありを「×」とした。さらに、試験後の塗膜について上記①と同様に表面固有抵抗を測定した。

⑤ 耐温水性

試料を80℃の温水中に緩やかに攪拌した状態で30分間保持した後、引き上げて乾燥し、塗膜の表面状態を観察した。判定基準は、変化無しを「○」、表面が荒れているものを「△」、塗膜が溶出または脱落しているものを「×」とした。さらに、試験後の塗膜について上記①と同様に表面固有抵抗を測定した。

⑥ 表面の硬さ

JIS K5400に準じ、鉛筆引っかき値を測定した。実施例1～7および比較例1～5の試験結果を表4に示す。

【0065】

【表4】

	表面固有抵抗 ( $\Omega/\square$ )	密着性	透 明 性		摩 擦 耐 久 性		耐 温 水 性		表面硬度
			全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)	外観	表面固有抵抗 ( $\Omega/\square$ )	外観	表面固有抵抗 ( $\Omega/\square$ )	
実施例1	$3.3 \times 10^8$	100/100	92.0	1.2	○	$3.4 \times 10^8$	○	$4.7 \times 10^8$	2H
実施例2	$5.6 \times 10^8$	100/100	91.5	1.3	○	$7.0 \times 10^8$	○	$6.2 \times 10^8$	2H
実施例3	$6.0 \times 10^8$	100/100	90.2	1.4	○	$6.6 \times 10^8$	○	$7.7 \times 10^8$	2H
実施例4	$1.5 \times 10^9$	100/100	91.6	1.3	○	$1.5 \times 10^9$	○	$4.5 \times 10^9$	H
実施例5	$2.0 \times 10^9$	85/100	90.8	1.4	○	$1.5 \times 10^9$	○	$1.5 \times 10^9$	F
実施例6	$3.5 \times 10^9$	75/100	89.4	1.3	○	$2.9 \times 10^9$	○	$2.4 \times 10^9$	2H
実施例7	$6.2 \times 10^8$	100/100	89.2	1.6	○	$6.3 \times 10^8$	○	$7.2 \times 10^8$	3H
比較例1	$4.5 \times 10^8$	0/100	85.6	2.0	×	測定不能	×	測定不能	6B
比較例2	$2.6 \times 10^{13}$	0/100	88.8	1.4	○	$2.8 \times 10^{14}$	○	$4.4 \times 10^{14}$	2H
比較例3	$3.3 \times 10^{14}$	0/100	90.1	1.5	○	$4.7 \times 10^{14}$	○	$5.6 \times 10^{14}$	H
比較例4	$2.5 \times 10^9$	15/100	88.0	4.0	×	測定不能	×	測定不能	6B
比較例5	$7.1 \times 10^{12}$	0/100	87.0	1.8	○	$8.0 \times 10^{14}$	○	$9.8 \times 10^{14}$	H

実施例1～7は良好な表面抵抗値を示しており、さらに、摩擦耐久性・耐温水性試験でも塗膜の耐久性と共に、表面抵抗値の低下もほとんど無かった。また、種々の基材に対して密着性も良好であり、表面硬度も高かった。

【0066】これに対して、A成分のみを造膜させた比較例1や、A成分の重量比が大きい比較例4は、塗布後の表面固有抵抗は良好であるが、基材との密着性、表面硬度が低く、また、摩擦耐久性・耐温水性も非常に悪かった。B成分のみを造膜させた比較例2、3やA成分の

重量比が小さい比較例5では表面固有抵抗値が高く、帯電防止性能を発現できなかった。

【0067】

【発明の効果】以上のように、本発明の水性組成物によれば、特定のカチオン変性共重合体と水系ウレタン樹脂とを組み合わせることにより、硬化させた帯電防止膜が、透明性、帯電防止性に優れるだけでなく、湿潤条件下での摩擦耐久性、耐温水性、基材との密着性にも優れる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C09K 3/16

識別記号

106

F I

C09K 3/16

ターマード (参考)

106D

F ターム(参考) 4J002 BB10X CH053 CK03W CK04W  
CK05W FD10W FD10X FD140  
FD313 GH00 GT00 HA07  
4J038 CB012 CB061 CB141 CB142  
DF012 DG051 DG052 DG061  
DG062 DG111 DG112 DG131  
DG132 DG141 DG142 DG261  
DG262 DG271 DG272 DG281  
DG282 DG321 DG322 GA06  
GA08 KA09 MA08 MA10 MA14  
NA04 NA12 NA20 PB02 PB04  
PB07 PB09 PC08